

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139892

(P 2 0 0 1 - 1 3 9 8 9 2 A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|------------|
| C09D201/06 | | C09D201/06 | 4J038 |
| 11/04 | | 11/04 | 4J039 |
| 11/08 | | 11/08 | |
| 167/02 | | 167/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全16頁)

| | | | |
|-----------|--------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-324621 | (71) 出願人 | 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 |
| (22) 出願日 | 平成11年11月15日 (1999.11.15) | (72) 発明者 | 戸川 恵一郎 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 田近 弘 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗料安定性に優れ、光沢、密着性に優れ、硬度と加工性、耐汚染性を高度に両立することができ、さらに、従来技術では得られなかった卓越した耐候性を合わせ持つ塗料用樹脂を提供する。

【解決手段】 イオン性基を含む有機樹脂 (A) と平均粒子径が5～200 nmである無機微粒子 (B) を含むことを特徴とする塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】イオン性基を含む有機樹脂 (A) と平均粒子径が 5 ~ 2 0 0 nm である無機微粒子 (B) を含むことを特徴とする塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】イオン性基を含む有機樹脂 (A) に含まれるイオン性基が、イオウを含む化合物の塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 3】イオン性基を含む有機樹脂 (A) がポリエステルおよび／または変性ポリエステルであることを特徴とする請求項 1、2 に記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 4】無機微粒子 (B) の全部又は一部がその無機微粒子の表面に有機樹脂が固定されてなる有機無機複合微粒子であることを特徴とする請求項 1、2、3 に記載の塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料の貯蔵安定性に優れ、耐汚染性および耐候性が高く、優れた硬度と光沢を有し、さらに、卓越した加工性を合わせもつ塗料用樹脂組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】現在、塗料用樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩ビ系樹脂などが使用されている。これらの樹脂系において、塗膜の硬度、耐汚染性、耐候性、耐食性などを向上させるためにコロイダルシリカに代表される無機微粒子を配合することが検討されている。しかしながら、これらの無機微粒子配合系塗料は不安定で塗料安定性が悪く、また、加工性に劣る問題がある。

【0 0 0 3】これらの問題点を解決するために種々検討されている。例えば、特開平 7 - 1 7 8 3 3 5 号公報では、無機微粒子に有機樹脂が一体化してなる複合微粒子を提案している。コロイダルシリカなどの従来の補強用無機充填剤に代わってこの複合微粒子をアクリルポリオールとイソシアネート化合物からなる成膜性樹脂に配合した場合、無機微粒子に一体化させた有機樹脂が成膜性樹脂に対する親和性を持つため、無機微粒子の成膜性樹脂に対する分散性安定性 (塗料安定性) を向上させることが出来、得られた塗膜は耐候性に優れ、耐汚染性も良くなっている。しかし、このものは塗膜が脆く、著しく加工性が劣る問題があり、また、密着性も不十分であり、用途が限定される。

【0 0 0 4】また、特開平 1 1 - 1 4 8 0 2 1 号公報、特開平 1 1 - 1 4 8 0 2 2 号公報では官能基を含有する重合体とオルガノシリル化珪酸重合体と官能基を含有する官能基と反応する硬化性組成物及びコーティング剤が提案されている。得られた被膜は耐候性に優れ、耐汚染性も良くなっているが塗料安定性が不良で、加工性も劣るものである。

【0 0 0 5】耐食性を向上させる目的で、ポリエステル

樹脂にコロイダルシリカを配合したものとしては CN 9 6 - 0 1 1 8 が知られている。ここでは、塗料安定性を付与するためポリエステル重合時にコロイダルシリカを添加することを開示している。しかし、塗料安定性は不十分であり、コロイダルシリカの配合量がごく少量に限定されている。また、耐候性も不十分である。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】このように、無機微粒子配合系塗料における塗料安定性を改善し、優れた加工性を付与し、さらには耐汚染性および耐候性が高く、優れた硬度と光沢を合わせ持つ塗料用樹脂組成物を提供することが長年の課題となっている。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、耐汚染性および耐候性が高く、優れた硬度と光沢を有し、さらに、卓越した加工性、塗料安定性を合わせ持つ塗料用樹脂組成物を提供するために種々実験、研究を重ねた結果、本発明を完成した。

【0 0 0 8】すなわち、本発明は、イオン性基を含む有機樹脂 (A) と平均粒子径が 5 ~ 2 0 0 nm である無機微粒子 (B) を含むことを特徴とする塗料用樹脂組成物である。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる、イオン性基を含む有機樹脂 (A) において、イオン性基としては、スルホン酸塩基、硫酸塩基、カルボン酸塩基などが挙げられる。これらのイオン性基は、スルホン酸塩基などのイオン性基を含有したジカルボン酸又はグリコールをポリエステル樹脂に共重合する方法、スルホン酸塩基を含有したグリコールを鎖延長剤に用いてウレタン変性樹脂に合成する方法、カルボキシル基含有グリコールを鎖延長剤に用いてウレタン変性樹脂に導入してからアルカリで中和するなどの公知の方法が用いられる。イオン性基としては、スルホン酸金属塩基、スルホン酸ホスホニウム塩基が好ましい。

【0 0 1 0】有機樹脂にイオン性基を導入することにより、驚くべきことに無機微粒子 (B) を配合したときの塗料安定性が著しく改善される。また、本発明の有機樹脂 (A) とその他を併用する場合にこれらの相溶性が向上する特徴が発現する。イオン性基の含有量は、スルホン酸塩基の場合では、本発明の有機樹脂 (A) 中のイオウ含有量として 0. 0 1 ~ 5. 0 重量% が好ましく、さらに好ましくは 0. 0 3 ~ 3. 5 重量% で、最も好ましくは 0. 0 5 % ~ 2. 5 重量% である。0. 0 1 重量% 未満では良好な塗料安定性、他樹脂との相溶性が得られない場合があり、また 5 重量% を越えると耐水性が低下する可能性がある。

【0 0 1 1】上記の極性基導入に用いられる化合物としては、スルホン酸塩基を含有するジカルボン酸又はグリ

コールとしては、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸などの金属塩又は2-スルホ-1、4-ブタンジオール、2、5-ジメチル-3-スルホ-2、5-ヘキサジオール等の金属塩などが挙げられる。また、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸またはスルホン酸基含有グリコールのホスホニウム塩としては下記一般式で示されるものが挙げられる。

【0012】

【化1】



【0013】（式中、Aは芳香族基、X1、X2はエステル形成性官能基、R1、R2、R3、R4はアルキル基でそのうちの少なくとも1個は炭素数6以上20以下のアルキル基）

【0014】具体的には、スルホイソフタル酸トリ- n -ブチルデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ- n -ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ- n -ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ- n -ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ- n -ブチルドデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ- n -ブチルデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ- n -ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ- n -ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ- n -ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ- n -ブチルドデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸トリ- n -ブチルデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸トリ- n -ブチルオクタデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸トリ- n -ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸トリ- n -ブチルテトラデシルホスホニウム塩、4-スルホナフタレン-2、7-ジカルボン酸トリ- n -ブチルドデシルホスホニウム塩、等があげられる。カルボキシル基含有グリコールとしては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などが挙げられる。これらを有機樹脂に導入してからアンモニアなどで中和して使用することができる。

【0015】本発明のイオン性基を含む有機樹脂(A)の樹脂骨格は、ポリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。このうち、加工性、密着性の面からポリエステル樹脂および/又は変性ポリエステル樹脂が好ましく、さらに耐候性の面からポリエ

テル樹脂がより好ましい。ポリエステル樹脂の変性方法としては、ウレタン変性、エポキシ変性、アクリル変性、シリコン変性などが挙げられる。イオン性基の導入方法としては、上記のスルホン酸塩基含有化合物を直接ポリエステル樹脂に共重合することが好ましく、同様の方法でスルホン酸塩基を導入したポリエステルポリオールを合成した後にイソシアネート化合物で変性したウレタン変性ポリステルも好ましい。また、塩化ビニル系樹脂にイオウまたはリンを含むイオン性基を導入する方法は特公平1-26625号公報などに示されるような公知の方法で導入することができる。

【0016】上記ポリエステル樹脂および変性ポリエステル樹脂に共重合するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸、1、4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲で、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価のカルボン酸を併用しても良い。

【0017】このうち、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸が好ましく、さらに耐候性の面から特にイソフタル酸とオルソフタル酸を併用することが好ましい。脂肪族ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸が好ましい。脂環族ジカルボン酸としては1、4-シクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。高度の耐候性が必要な場合は、酸成分の内、芳香族ジカルボン酸が70モル%以下が好ましく、より好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。芳香族ジカルボン酸の量が少なくなると塗膜物性が低下するので、脂環族ジカルボン酸を併用することが好ましい。

【0018】上記ポリエステル樹脂および変性ポリエステル樹脂に共重合するグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1、3-プロパンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1、6-ヘキサジオール、3-メチル-1、5-ペンタンジオール、2-メチル-1、5-ペンタンジオール、2、2-ジエチル-1、3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1、3-プロパンジオール、1、9-ノナンジオール、1、10-デカンジオールなどのアルキレングリコール、1、4-シクロヘキサンジメタノール、1、3-シクロヘキサンジメタノール、1、2-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF、TCDグリコールなどの脂環族グリコール、ダイマージオールなどが挙げられる。このう

ち、塗膜物性、耐候性の面から特に好ましいのは、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。また、発明の内容を損なわない範囲で、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ポリオールを併用しても良い。

【0019】また、上記ポリエステル樹脂を重合した後に無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水1, 8-ナフタル酸、無水1, 2-シクロヘキサジカルボン酸などを後付加して酸価を付与してもよい。酸価を付与することにより耐汚染性をさらに向上させることができる。好ましい酸価は300当量/10⁵ g以下、さらに好ましくは600当量/10⁵ g未満である。酸価が600当量/10⁵ gを越えると良好な加工性が得られない場合がある。

【0020】本発明のイオン性基を含む有機樹脂(A)の還元粘度は0.2dl/g以上、好ましくは0.4dl/g以上である。還元粘度が0.2dl/g未満では良好な加工性が得られない場合がある。数平均分子量としては、3,000以上が好ましく、より好ましくは7,000以上、最も好ましくは10,000以上である。

【0021】本発明のイオン性基を含む有機樹脂(A)にはイオン性基を含まないその他の塗膜形成能のある有機樹脂を配合することができる。その他の樹脂としては、分子量、形状、組成、官能基の有無等については、特に限定はなく、任意の有機樹脂を使用することができる。有機樹脂の構造も直鎖状、分枝状、架橋構造等の任意の形状のものを使用することができる。その他の有機樹脂の数平均分子量は1000~500,000が好ましく、より好ましくは2,000~100,000である。また水分散体(エマルジョン)の場合はさらに高分子量でもよい。

【0022】その他の有機樹脂の具体例としては、たとえば、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジグリシジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、酢酸アリル、アジピン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エチレン、プロ

ピレン、イソブレン等から選ばれる少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の単独または共重合体、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【0023】これらの樹脂は、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基を含有、変性しても良い。この内、耐候性の面から、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-ポリエスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-ポリエスチレン系グラフト樹脂等の(メタ)アクリル酸エステル単位を含む有機樹脂を本発明のイオン性基を含む有機樹脂(A)と併用して使用することが特に好ましい。さらに、耐候性の面から、これらの(メタ)アクリル酸エステル単位を含有するその他の有機樹脂は、ベンゾフェノン、ヒンダートアミン、ベンゾトリアゾールなどの構造を共重合により導入することが特に好ましい。これらの導入方法は例えば、特許公開公報平8-3133号公報に記載の方法など公知の方法によって導入できる。

【0024】これらの(メタ)アクリル酸エステル単位を含有する有機樹脂は、塗料安定性の面から水酸基を含むことが好ましい。好ましい含有量は水酸基価として、5~300mg KOH/g、より好ましくは10~200mg KOH/gである。水酸基は水酸基含有不飽和単量体を共重合して(メタ)アクリル酸エステル系樹脂に導入できる。水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、ホモアリルアルコール、ケイヒアルコール、クロトニルアルコール等の水酸基含有不飽和単量体、

(ロ)たとえば、エチレングリコール、エチレンオキサイド、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド、ブチレングリコール、ブチレンオキサイド、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルデカノエート、プラクセルFM-1(ダイセル化学工業株式会社製)等の2価アルコールまたはエポキシ化合物と、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸との反応で得られる水酸基含有不飽和単量体等を挙げることができる。これらの水酸基含有不飽和単量体から選ばれる少なくとも1種以上を重合して水酸基含有有機樹脂を製造することができる。

【0025】また、その他の有機樹脂としてイオン性基を含まないポリエステル樹脂を併用できる。これらは、実質的には前述したイオン性基含有ポリエステル樹脂(A)からイオン性基を除去したものに相当する。

【0026】本発明に使用するの平均粒子径が5~200nmである無機微粒子(C)とは、実質的に無機物が

らなる微粒子であれば良く、構成する元素の種類を問わないが、無機酸化物が好ましく用いられる。無機微粒子の形状は、球状、針状、板状、鱗片状、破碎粒状、ブドウの房状等、任意である。無機微粒子の平均粒子径は5～200nmであり、好ましくは5～100nmである。無機微粒子の平均粒子径が5nm未満であると、無機微粒子の表面エネルギーが高くなり、無機微粒子の凝集が起こりやすくなる。無機微粒子の平均粒子径が200nmを超えると、塗料安定性が悪化したり、被膜の透明性、光沢が低下する。

【0027】本発明の無機微粒子の濃度は、特に制限されないが、有機樹脂に対して、好ましくは0.1～70重量%であり、さらに好ましくは1～50重量%である。無機微粒子の濃度が高いと、分散体の粘度が高くなり、各種用途に使用しにくくなる。

【0028】前記無機酸化物は、金属元素が主に酸素原子との結合を介して3次元のネットワークを構成した種々の含酸素金属化合物と定義される。無機酸化物を構成する金属元素としては、たとえば、元素周期律表II～VI族から選ばれる元素が好ましく、III～V族から選ばれる元素がさらに好ましい。その中でも、Si、Al、Ti、Zrから選ばれる元素が特に好ましい。金属元素がSiであるシリカ微粒子は、製造し易く、しかも入手が容易であるので、最も好ましい無機微粒子である。無機微粒子の内、無機酸化物は、その構造中に、例えば、炭素数20以下のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの有機基や水酸基などから選ばれる少なくとも1種を含有することがある。

【0029】これらの基は原料となる加水分解可能な金属化合物に由来する各種の基が残留して含まれたりする。これらは、加水分解、さらに縮合することにより3次元的にネットワークを形成することができる。このような加水分解可能な金属化合物としては、例えば、金属ハロゲン化物、硝酸金属塩、硫酸金属塩、金属アンモニウム塩、有機金属化合物、アルコキシ金属化合物またはこれらの金属化合物の誘導体等が挙げられ、1種のみまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0030】加水分解可能な金属化合物としては、その金属化合物を構成する金属元素が元素周期律表のIII族、IV族、V族の各元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素であるものが好ましい。中でも、その金属化合物を構成する金属元素がSi、Al、TiおよびZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素によって構成される金属化合物がより好ましい。

【0031】無機微粒子はアルコキシ基を含有することが出来る。アルコキシ基の含有量は、好ましくは複合微粒子1g当たり0.01～50mmolである。アルコキシ基は無機微粒子の骨格を構成する金属元素に結合したものを示し、Ra-O基を示す。ここに、金属元素にRaは置換されていてもよいアルキル基であり、Ra-

O基が複数あるとき、Ra-O基は同一であってもよく異なっていてよい。Raの具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル等が挙げられる。アルコキシ基は、無機微粒子の有機媒体との親和性や有機媒体中での分散性を補足的に向上させる。これらの無機微粒子は、例えば、特許公開公報平10-324845号公報などの公知の方法で作成できる。無機微粒子を構成する無機酸化物は、1種のみである必要はなく、2種以上であっても良い。

10 【0032】本発明の無機微粒子(B)は、塗料安定性の面より、無機微粒子の表面に有機樹脂が固定されてなる有機無機複合微粒子であることが特に好ましい。

【0033】本発明における有機無機複合微粒子は、無機微粒子の表面に有機樹脂が固定されてなる複合微粒子であるが、ここに、固定とは、単なる接着および付着を意味するものではなく、前記有機無機複合微粒子を任意の溶剤で洗った洗液中に前記有機樹脂が検出されないことを意味しており、これは有機樹脂と無機微粒子の間で化学結合が生成していることを強く示唆しているものである。

20 【0034】有機無機複合微粒子は、微粒子内に有機樹脂を包含していてもよい。このことにより、有機無機複合微粒子のコアである無機物に適度な軟度および靱性を付与することができる。有機無機複合微粒子中の有機樹脂の有無は、たとえば、この有機無機複合微粒子を500～700℃で加熱し、有機樹脂を熱分解した後の微粒子の比表面積の測定値と、微粒子の直径から算出される比表面積の理論値とを比較することにより、確認することができる。すなわち、有機無機複合微粒子内に有機樹脂を包含している場合は、加熱によって有機樹脂が熱分解し、微粒子内に多数の細孔が生じるため、有機ポリマーを熱分解した後の微粒子の比表面積が、微粒子の直径から算出される比表面積の理論値よりもかなり大きい値となる。

30 【0035】有機無機複合微粒子の平均粒子径は5～200nmであり、好ましくは5～100nmである。有機無機複合微粒子の平均粒子径が5nm未満では、有機無機複合微粒子の表面エネルギーが高くなるため、凝集等が起こりやすくなる。また、有機無機複合微粒子の平均粒子径が200nmを超えると、塗料等に使用した場合、塗膜の透明性等の物性が低下する。これらの有機無機複合微粒子は、例えば、特許公開公報平7-178335号公報などの公知の方法で作成できる。

40 【0036】本発明の有機無機複合微粒子の分散媒については、その組成等に特に制限されないが、有機無機複合微粒子中の有機鎖が溶解する有機溶剤または水が好ましい。前記製造方法で説明した有機溶剤の中でも、エステル類、アルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素類からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶剤および/または水に有機無機複合微粒子が分散した分散体は長

期間保存安定性が良く、さらに種々の有機媒体への分散安定性が良好であるため、種々の用途に利用できる。

【0037】本発明の塗料用樹脂組成物に使用する有機無機複合微粒子を構成する有機樹脂は特に限定されないが、具体的には、たとえば、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジグリシジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、酢酸アリル、アジピン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エチレン、プロピレン、イソブレン等から選ばれる少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の単独または共重合体、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル樹脂、変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。

【0038】この中でも被膜形成能を有している(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリルースチレン系樹脂、(メタ)アクリル-ポリエステル系樹脂が好ましい。

【0039】これらの樹脂は、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の官能基を含有、変性しても良い。この内、耐候性の面から、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル-ポリエステル系グラフト樹脂等の(メタ)アクリル酸エステル単位を含む有機樹脂を本発明のイオン性基を含む有機樹脂(A)と併用して使用することが特に好ましい。

【0040】これらの無機複合微粒子の複合化に使用する(メタ)アクリル酸エステル単位を含有する有機樹脂は、塗料安定性の面から水酸基を含むことが好ましい。好ましい含有量は水酸基価として、5~300mg KOH/g、より好ましくは10~200mg KOH/gである。水酸基は水酸基含有不飽和単量体を共重合して(メタ)アクリル酸エステル系樹脂に導入できる。水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、ホモアリルアルコール、ケイヒアルコール、クロトニルアルコール等の水酸基含有不飽和単量体、エチレングリコール、

エチレンオキサイド、プロピレングリコール、プロピレンオキサイド、ブチレングリコール、ブチレンオキサイド、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルデカノエート、ブタクセルFM-1(ダイセル化学工業株式会社製)等の2価アルコールまたはエポキシ化合物と、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸との反応で得られる水酸基含有不飽和単量体等を挙げる事ができる。これらの水酸基含有不飽和単量体から選ばれる少なくとも1種以上を重合して水酸基含有有機樹脂を製造することができる。

【0041】本発明の塗料用樹脂組成物は、単独でも十分な性能を示すが、含まれる有機樹脂および/または無機微粒子と反応し得る硬化剤を併用する事により更に塗膜特性が向上することができる。硬化剤としては、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物などが挙げられる。この内、加工性と耐候性の面より、アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂および/またはイソシアネート化合物が好ましい。

【0042】アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂とは、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの炭素原子数1~4のアルコールによってアルキルエーテル化されたホルムアルデヒドあるいはパラホルムアルデヒドなどと尿素、N,N-エチレン尿素、ジシアンジアミド、アミノトリアジン等との縮合生成物であり、メトキシ化メチロール-N,N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化/メトキシ化混合型メチロールメラミン、メトキシ化/メトキシ化混合型メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミンなどが挙げられるが、加工性の面から好ましいのは、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールメラミン、またはメトキシ化/メトキシ化混合型メチロールメラミンであり、それぞれ単独、または併用して使用することができる。

【0043】イソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリ

コール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0044】イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロロヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、*t*-ブタノール、*t*-ペンタノール、などの第3級アルコール類、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて得られる。

【0045】エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、*p*-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジロキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができ

る。

【0046】これらの硬化剤には、その種類に応じて選択された公知の硬化促進剤を併用することもできる。

【0047】本発明の塗料用樹脂組成物は有機溶剤又は水に溶解又は分散して使用する。使用する有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、酢酸セロソルブ、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、イソホロン、ソルベッソ100、ソルベッソ150（エクソン化学（株））などの芳香族炭化水素等の汎用溶剤が挙げられる。

【0048】本発明の塗料用樹脂組成物は硬度が高く、光沢、透明性が高いので、クリアー塗料として好適であるが、もちろん、顔料を配合、分散して着色することができる。配合する顔料の種類に制限はなく、例えば、各種酸化チタン系顔料、酸化鉄（ベンガラ）、黄鉛、モリブデートオレンジ、カドニウム系顔料、カーボンブラックなどの無機着色顔料、銅フタロシアニン系の緑または青顔料、環式高級顔料、溶性アゾ顔料、染付顔料などの有機顔料、硫酸バリウム、亜鉛華、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、シリカなどの無機体質顔料、（メタ）アクリル系ビーズ、アクリロニトリル系ビーズ、塗料に使用する溶剤に難溶性の結晶性ポリエステル樹脂粉末などが挙げられる。

【0049】また、本発明の塗料用樹脂組成物には、1種以上の添加剤を混合してもよい。使用する添加剤としては、特に制限はなく、たとえば、塗料用に一般に使用される各種レベリング剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、粘性改質剤、耐光安定剤、金属不活性化剤、過氧化物分解剤、充填剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、防食剤、防錆剤、乳化剤、鋳型脱色剤、蛍光性増白剤、有機防炎剤、無機防炎剤、滴下防止剤、熔融流改質剤、静電防止剤などを挙げることができる。上記の適当な添加剤は、カナダ国特許第1,190,038号明細書に例示されている。

【0050】本発明の成膜用組成物は、例えばアルミニウム、ステンレス、トタン、ブリキ、鋼板、コンクリート、モルタル、スレート、ガラス等の無機素材あるいはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、紙等の有機素材の基板またはフィルム上に被膜を形成することができる。また、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、ロールコート、スピンコート、バーコート等の常法によって塗布することができる。

【0051】本発明の塗料用樹脂組成物は、硬化剤を配合しない場合は常温乾燥または80～100℃程度強制乾燥できる。イソシアネートを硬化剤に用いた2液型塗料の場合は常温あるいは80～100℃で乾燥、硬化できる。また、硬化剤の種類によっては、焼き付け乾燥が行われる。この場合は、例えば100～200℃で15～30分、180～250℃で40秒～2分程度の焼き付けを行う。硬化剤を配合することにより、耐溶剤性が

発現し、塗膜が強靱になり種々の塗膜物性が向上する。

【0052】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて説明する。実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。また、各測定項目は以下の方法に従った。

【0053】1. 数平均分子量

(試料の調整) テトラヒドロフランを溶媒として使用し、重合性ポリシロキサン、または有機ポリマー (P) 0.05g を 1g のテトラヒドロフランに溶解して試料とした。

(装置) ウォータズ株式会社製の高速GPC装置 150c を用いた。

(標準ポリスチレン) 東ソー株式会社製のTSK標準ポリスチレンを用いた。

(測定条件) 測定温度 35℃、流量 1ml/分で測定した。

【0054】2. ガラス転移点温度

セイコー (株) 製SC-5200示差走査熱量計 (DSC) を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料 5mg をアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クランプして用いた。

【0055】3. 酸価

試料 0.2g を精秤し 20ml のクロロホルムに溶解した。ついで、0.01Nの水酸化カリウム (エタノール溶液) で滴定して求めた。指示薬には、フェノールフタレインを用いた。

【0056】4. 有機樹脂中のイオウ含有量測定

有機樹脂を酸素フラスコ燃焼法で処理してイオンクロマトグラフにて測定した。

【0057】5. 無機微粒子の平均粒子径

動的光散乱測定法で、下記の装置を用いて、23℃で測定した。測定した平均粒子径は、体積平均粒子径である。

装置：サブミクロン粒子径アナライザー (野崎産業株式会社製、NICOMP MODEL 370)

測定試料：無機微粒子濃度が 0.1~2.0 重量% のテトラヒドロフランに超音波分散させたものを使用した。

【0058】6. 塗料安定性

有機樹脂および必要により硬化剤を所定の溶剤に溶解した樹脂溶液に所定量の無機微粒子分散体を配合、攪拌して塗料用樹脂溶液を作成した。得られた塗料用樹脂を 50℃で 1ヶ月保存した。塗料安定性はこの塗料用樹脂の粒子の凝集、沈降や粘度変化で評価した。評価基準を以下に示す。

○：粒子の凝集、沈降や粘度の上昇が認められない。

△：粒子の凝集、沈降が認められるか、増粘する。

×：粒子の凝集、沈降が顕著に認められるか、顕著に増粘する。

【0059】7. 耐汚染性 (マジック耐汚染性)

鋼板の塗面に赤マジックで線を書き 2 時間放置後、エタノールにより拭き取った後のマジックの痕跡を 5 段階評価した。

(5：痕跡なし、1：完全に跡が残る)

【0060】8. 硬度

鋼板の塗面を JIS S-6006 に規定された高級鉛筆を用い、JISK-5400 に従って測定し、キズの有無で判断した。

【0061】9. 加工性

塗装鋼板を 180 度折り曲げ、屈曲部に発生する割れを 10 倍のルーペで観察し判定した。3T とは折り曲げ部に同じ板厚のものを 3 枚挟んだ場合をさし、0T は板を挟まなくて 180 度折り曲げた場合をさす。

【0062】10. 光沢

60 度反射率を測定した。

【0063】11. 耐候性

促進耐候性試験機 QUV を用いて 2000 時間照射後の光沢の保持率で示した。QUV 照射条件 UV 60℃×4 時間、結露 50℃×4 時間の 8 時間を 1 サイクルとし、250 サイクル実施した。

【0064】イオン性基を含むポリエステル樹脂の合成例 (A)

攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器にテレフタル酸 213 部、イソフタル酸 175 部、エチレングリコール 156 部、ネオペンチルグリコール 172 部、5-スルホナトリウムイソフタル酸 9 部、テトラブチルチタネート 0.255 部を仕込み、160℃から 240℃まで 4 時間かけてエステル化反応を行った。次いで系内を徐々に減圧していき、50 分かけて 5mmHg まで減圧し、さらに 0.3mmHg 以下の真空下、250℃にて 30 分間重縮合反応を行った。得られたポリエステル樹脂 (A) は NMR 等の組成分析の結果、酸成分がモル比でテレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホナトリウムイソフタル酸=53/45/2 であり、グリコール成分がモル比でエチレングリコール/ネオペンチルグリコール=42/58 であった。また、数平均分子量を測定したところ 3000 であり、ガラス転移温度 56℃であった。結果を第 1 表に示す。以下、上記合成例に準じた方法により表 1 に示す組成のポリエステル樹脂 (B) ~ (F) を合成した。

【0065】

【表 1】

| 組成 (モル%) | | ポリエステル樹脂 | | | | | |
|---------------|--------------------|----------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | A | B | C | D | E | F |
| 酸成分 | テレフタル酸 | 53 | 20 | | | 19 | 27 |
| | イソフタル酸 | 45 | 39 | 10 | 28 | 31 | 38 |
| | オルソフタル酸 | | | | 29 | 25 | |
| | セバシン酸 | | 30 | 30 | 40 | | 30 |
| | 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸 | | | 55 | | | |
| | トリメリット酸 | | | 1 | 1 | | |
| | 5-スルホナトリウムイソフタル酸 | 2 | 1 | 4 | 2 | 25 | |
| ジオール成分 | 5-スルホイソフタル酸 | | | | | | 5 |
| | トリ-n-ブチルデシルホスホニウム塩 | | | | | | |
| | エチレングリコール | 42 | 60 | | | 60 | 50 |
| | ネオペンチルグリコール | 58 | 40 | 60 | 40 | 40 | 50 |
| | 1, 6-ヘキサジオール | | | | 60 | | |
| | 1, 4-シクロヘキサジメタノール | | | 40 | | | |
| イオウ含有量 (wt%) | | 0.24 | 0.10 | 0.40 | 0.21 | 2.98 | 0.35 |
| 数平均分子量 | | 3000 | 6000 | 12000 | 25000 | 10000 | 12000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | | 56 | 7 | 2 | -20 | 5 | 3 |

上記合成例に準じた方法により表 2 に比較ポリエステル 20 【0066】

(K) ~ (L) を合成した。

【表 2】

| 組成 (モル%) | | 比較ポリエステル樹脂 | |
|---------------|--------------|------------|------|
| | | K | L |
| 酸成分 | テレフタル酸 | 55 | 50 |
| | イソフタル酸 | 45 | 48 |
| | セバシン酸 | | 30 |
| | トリメリット酸 | | |
| ジオール成分 | エチレングリコール | 52 | 50 |
| | ネオペンチルグリコール | 48 | 50 |
| | 1, 6-ヘキサジオール | | |
| イオウ含有量 (wt%) | | 0 | 0 |
| 数平均分子量 | | 3000 | 4000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | | 52 | 7 |

【0067】イオン性基を含むウレタン変性ポリエステル樹脂の合成例 (G)

合成例 (A) で得られた共重合ポリエステル樹脂 (A) 100 部、トルエン 100 部仕込み溶解後、トルエン 200 部を蒸留させトルエン/水の共沸により反応系を脱水した。60℃まで冷却後メチルエチルケトン 80 部、ネオペンチルグリコール 5 g、イソホロンジイソシアネート 18 部と投入した。さらに反応触媒としてジブチルチ

ンジラウレート 0.03 部を加えた後、80℃で 6 時間加熱後、トルエン 65 部、シクロヘキサノン 147 部を加え固形分濃度 30% のポリエステルウレタン樹脂溶液 (G) を得られた。得られたポリエステルウレタン樹脂溶液 (G) の組成、特性値を表 3 に示した。

【0068】

【表 3】

| 組成 (部) | ウレタン変性 ポリエステル樹脂 | |
|-----------------|--------------------|-------|
| | G | H |
| ポリエステルA | 100 | |
| ポリエステルB | | 100 |
| ネオペンチルグリコール | 5 | 5 |
| イソホロンジイソシアネート | 18 | |
| ヘキサメチレンジイソシアネート | | 10.7 |
| イオウ含有量 (wt%) | 0.20 | 0.09 |
| 数平均分子量 | 12000 | 14000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | 65 | -5 |

【0069】以下、上記合成例に準じた方法により表3に示す組成のウレタン変性ポリエステル樹脂 (H) を合成した。上記合成例に準じた方法により表4に示す組成の (M)、(N) を比較ウレタン変性ポリエステル樹脂

として合成した。

【0070】

【表4】

| 組成 (部) | 比較ウレタン変性 ポリエステル樹脂 | |
|------------------|----------------------|-------|
| | M | N |
| ポリエステルK | 100 | |
| ポリエステルL | | 100 |
| ネオペンチルグリコール | 5 | 5 |
| ジフェニルメタンジイソシアネート | 20 | 18 |
| イオウ含有量 (wt%) | 0 | 0 |
| 数平均分子量 | 12000 | 11000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | 70 | 14 |

【0071】イオン性基を含むアクリル変性ポリエステル樹脂の合成例 (A-1)

攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブにジメチルテレフタレート466部、ジメチルイソフタレート466部、5-スルホナトリウムイソフタル酸59部、ネオペンチルグリコール401部、エチレングリコール443部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.52部を仕込み、160~220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行なった。200℃に冷却し、フマル酸23部を

加え200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行なった。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧したのち0.2mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、変性ベースポリエステル樹脂 (A-1) を得た。得られたポリエステル樹脂 (A-1) は淡黄色透明で数平均分子量は12000であった。NMR等により測定した組成分析結果を表5に示す。

【0072】

【表5】

| 組成 (モル%) | | ポリエステル樹脂 | |
|---------------|------------------|----------|-------|
| | | A-1 | B-1 |
| 酸成分 | テレフタル酸 | 47 | 14 |
| | イソフタル酸 | 45 | 50 |
| | セバシン酸 | | 30 |
| | フマル酸 | 4 | 4 |
| | 5-スルホナトリウムイソフタル酸 | 4 | 2 |
| ジオール成分 | エチレングリコール | 50 | 60 |
| | ネオペンチルグリコール | 50 | 40 |
| イオウ含有量 (wt%) | | 0.23 | 0.19 |
| 数平均分子量 | | 12000 | 12000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | | 56 | 7 |

【0073】攪拌器、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に変性ベースポリエステル樹脂 (A-1) 75部とメチルエチルケトン56部とイソプロピルアルコール19部を入れ、65℃で加熱、攪拌し樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、アクリル酸エチル25部

の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル1.2部を25部のメチルエチルケトンに溶解した溶液とを0.2ml/分でポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。得られたアクリル変性ポリエステル (I) は淡黄色透明で数平均分子量は14000であつ

た。NMR等により測定した組成分析結果を表6に示す。

【0074】

【表6】

| 組成 (部) | アクリル変性 ポリエステル樹脂 | |
|---------------|--------------------|-------|
| | I | J |
| ポリエステルA-1 | 75 | |
| ポリエステルB-2 | | 75 |
| メタアクリル酸 | | 5 |
| アクリル酸エチル | 25 | 20 |
| イオウ含有量 (wt%) | 0.16 | 0.14 |
| 数平均分子量 | 14000 | 14000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | 70 | 17 |

【0075】以下、上記合成例に準じた方法により表5に示す組成のベースポリエステル樹脂 (B-1) を合成した。上記合成例に準じた方法により表7に示す組成の (K-1)、(L-1) を比較ベースポリエステル樹脂

として合成した。

【0076】

【表7】

| 組成 (モル%) | | 比較ポリエステル樹脂 | |
|---------------|-------------|------------|-------|
| | | K-1 | L-1 |
| 酸成分 | テレフタル酸 | 50 | 16 |
| | イソフタル酸 | 46 | 50 |
| | セバシン酸 | | 30 |
| | フマル酸 | 4 | 4 |
| ジオール成分 | エチレングリコール | 50 | 60 |
| | ネオペンチルグリコール | 50 | 40 |
| イオウ含有量 (wt%) | | 0 | 0 |
| 数平均分子量 | | 12000 | 12000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | | 56 | 7 |

【0077】以下、上記合成例に準じた方法により表6に示す組成のアクリル変性ポリエステル樹脂 (J) を合成し、上記合成例に準じた方法により表8に示す組成の (O)、(P) を比較アクリル変性ポリエステル樹脂と

して合成した。

【0078】

【表8】

| 組成 (部) | 比較アクリル変性 ポリエステル樹脂 | |
|---------------|----------------------|-------|
| | O | P |
| ポリエステルK-1 | 75 | |
| ポリエステルL-2 | | 75 |
| メタアクリル酸 | | 5 |
| アクリル酸エチル | 25 | 20 |
| イオウ含有量 (wt%) | 0 | 0 |
| 数平均分子量 | 14000 | 14000 |
| ガラス転移点温度 (°C) | 70 | 7 |

【0079】実施例 1

ポリエステル (A) をシクロヘキサノン/ソルベッソー 150=50/50重量比に溶解した樹脂溶液50固形部、溶剤分散タイプコロイダルシリカMIBK-ST (日産化学 (株)) 50固形部と酸化チタン125部をガラスビーズ型高速振とう機で5時間分散し塗料組成物とした。得られた塗料は良好な塗料安定性を示した。

【0080】この塗料組成物を厚さ0.5mmの亜鉛鉄

40 板に膜厚20μとなるように塗布したのち、230℃で1分間焼付けを行った。得られた塗膜は良好な加工性と硬度を有し、さらに卓越した耐マジック汚染性を有した。また、耐候性試験後においても70%以上の光沢保持率を維持していた。試験結果を第9表に示す。

【0081】

【表9】

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|---------------|-----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 配合・固形部 | イオン性基含有有機樹脂 (A) | A5 | B50 | B50 | B50 | B50 | B50 | B25 |
| | 無機微粒子 B | | | | | | | |
| | MIBK-ST 1) | 25 | | | | | | |
| | IPA-ST-ZL 1) | | | | | 50 | | |
| | C-3600 2) | | 50 | 05 | 50 | | | |
| | C-3300 2) | | | | | | 50 | |
| | C-3000 2) | | | | | | | 75 |
| | 硬化剤 | | | 25 | | | | |
| | サイメル 254 3) | | | | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | B1530 4) | | | | | | | |
| 原料 | 酸化チタン | 100 | 100 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| | p-トールエンズルホン酸 | | | 0.25 | | | | |
| | γ-ブチロラクトン | | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 塗料中の溶剤組成 5) | | CHX/S150/MIBK | CHX/S150/BA/XL | CHX/S150/BA/XL | CHX/S150/BA/XL | CHX/S150/BA/XL | CHX/S150/BA/XL | CHX/S150/BA/XL |
| 無機微粒子の粒径 (nm) | | 10 | 15 | 15 | 15 | 100 | 15 | 15 |
| 塗膜物性 | 光沢 (%) | 87 | 93 | 90 | 91 | 88 | 96 | 99 |
| | 加工性 (T) | 6 | 4 | 2 | 1 | 1 | 1 | 4 |
| | 硬度 | 2H | 2H | 2H | 2H | H | H | 2H |
| | 耐マジック汚染性 | 3 | 3 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 |
| | 耐候性 (%) | 53 | 75 | 96 | 99 | 70 | 99 | 98 |
| | 塗料安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

1) MIBK-ST: 溶剤分散型コロイダルシリカ、使用溶剤 MIBK、平均粒径 10 nm (日産化学 (株) 製)

IPA-ST-ZL: 溶剤分散型コロイダルシリカ、使用溶剤 IPA、平均粒径 100 nm (日産化学 (株) 製)

2) C3600、C3300、C3000: (メタ) アクリル酸エステル系有機無機複合型コロイダルシリカ平均粒径 15 nm と (メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物、使用溶剤 酢酸ブチル/キシレン (日本触媒 (株) 製)

3) アルキルエーテル化アミノホルムアルデヒド樹脂 (三井サイテック (株) 製)

4) ブロックイソシアネート IPDI 系 (ヒュルス (株) 製)

5) CHX: シクロヘキサノン

S150: ソルベッソ 150 (エクソンケミカル (株) 製)

BA: 酢酸ブチル

XL: キシレン

IPA: イソプロピルアルコール

MIBK: メチルイソブチルケトン

【0082】実施例 2

ポリエステル (B) をシクロヘキサノン/ソルベッソ 150=50/50 重量比に溶解した樹脂溶液 50 固形部、溶剤分散タイプの (メタ) アクリル酸エステル系有機無機ハイブリッドコロイダルシリカと (メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物である C-3600 (日本触媒 (株)) 50 固形部と酸化チタン 125 部をガラスビーズ型高速振とう機で 5 時間分散し塗料組成物とした。得られた塗料は良好な塗料安定性を示した。

【0083】この塗料組成物を厚さ 0.5 mm の亜鉛鉄板に膜厚 20 μ となるように塗布したのち、230℃で 1 時間焼付けを行った。得られた塗膜は良好な加工性と硬度を有し、さらに卓越した耐マジック汚染性を有した。また、耐候性試験後においても 90% 以上の光沢保持率を維持していた。試験結果を第 9 表に示す。

【0084】実施例 3

ポリエステル (B) をシクロヘキサノン/ソルベッソ 150=50/50 重量比に溶解した樹脂溶液 50 固形部、溶剤分散タイプの (メタ) アクリル酸エステル系有機無機ハイブリッドコロイダルシリカと (メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物である C-3600 (日本触媒 (株)) 50 固形部とメチル/ブチル混合エーテル化メチロールメラミン (商品名: サイメル 254、不揮発分 80%、三井サイアナミッド製) 31.3 部、p-トールエンズルホン酸の 10% ベンジルアルコール溶液 2.5 部、およびポリフロー S (共栄社油脂化学工業製) 0.5 部を加え、ガラスビーズ型高速振とう機で 5 時間分散し塗料組成物とした。この塗料組成物を厚さ 0.5 mm の亜鉛鉄板に膜厚 20 μ となるように塗布したのち、230℃で 1 時間焼付けを行った。得られた塗膜は良好な加工性と硬度を有し、さらに卓越した耐マジック汚染性、耐水性を有した。また、耐候性試験後においても 90% 以上の光沢保持率を維持していた。試験結果を第 9 表に示す。

【0085】以下、第 9 表～第 11 表に示す組成により同様に、実施例 3～21 の塗料組成物を作成し、塗布、焼付けを行った。得られた塗装鋼板の試験結果を第 9 表～第 11 表に示す。ただし、塗料の配合比は固形分換算で表示した。

【0086】

【表 10】

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 配 合 ・ 固 形 部 | イオン性基含有有機樹脂 (A) | C 50 | C 75 | D 50 | E 50 | E 50 | F 50 | D 60 |
| | 無機微粒子 B | | | | | | | |
| | MIBK-ST 1) | | | | | | | 20 |
| | C-3600 2) | 50 | 25 | | 50 | | | |
| | C-3300 2) | | | 50 | | 50 | 50 | |
| | その他の有機樹脂 S-2860 3) | | | | | | | 20 |
| | 硬化剤 B1530 4) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | 顔料 酸化チタン | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| 塗 膜 物 性 | 触媒 シ'フ'チルチンジ'ラクレート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 塗料中の溶剤組成 5) | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /酢フ'チ /キシレン | CHX /S150 /MIBK |
| | 無機微粒子の粒径 (nm) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 光 沢 (%) | 95 | 93 | 90 | 91 | 93 | 78 | 91 |
| | 加工性 (T) | 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 3 | 6 |
| | 硬 度 | 2H | H | H | 2H | 2H | 2H | 2H |
| | 耐マジック汚染性 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 耐侯性 (%) | 95 | 97 | 96 | 95 | 87 | 88 | 98 |
| | 塗料安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0087】 1) MIBK-ST: 溶剤分散型コロイダルシリカ、使用溶剤 MIBK、平均粒径 10nm (日産化学 (株) 製)

2) C3600、C3300: (メタ) アクリル酸エステル系有機無機複合型コロイダルシリカ平均粒径 15nm と (メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物、使用溶剤 酢酸ブチル/キシレン (日本触媒 (株) 製)

3) アクリル樹脂、使用溶剤 キシレン/酢酸ブチル (日本触媒 (株) 製)

4) ブロックイソシアネート IPDI系 (ヒュルス

(株) 製)

5) CHX: シクロヘキサノン

S150: ソルベッソ150 (エクソンケミカル (株) 製)

BA: 酢酸ブチル

XL: キシレン

IPA: イソプロピルアルコール

MIBK: メチルイソブチルケトン

【0088】

【表 11】

| | | 実 施 例 | | | | | | |
|----------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---|
| | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 配 合 ・ 固 形 部 | イオン性基含有有機樹脂 (A) | G 50 | H 75 | H 50 | H 50 | I 50 | J 50 | C 60 |
| | | | | | | | | MR110 ²⁾ 20 |
| | 無機微粒子 B | | | | | | | |
| | C-3600 1) | 50 | 25 | 50 | | | | |
| | C-3300 1) | | | | 50 | 50 | 50 | |
| | C-3000 1) | | | | | | | 20 |
| | 硬化剤 | B1530 3) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | 顔料 | 酸化チタン | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| | 触媒 | ジブチルチンラウレート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 塗料中の溶剤組成 5) | CHX /トリエン /BA /XL | CHX /トリエン /BA /XL | CHX /トリエン /BA /XL | CHX /トリエン /BA /XL | MEK /IPA /BA /XL | MEK /IPA /BA /XL | CHX /S150 /MEK /トリエン /BA /XL |
| 無機微粒子の粒径 (nm) | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 塗 膜 物 性 | 光 沢 (%) | 95 | 93 | 90 | 91 | 93 | 88 | 91 |
| | 加工性 (T) | 3 | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 3 |
| | 硬 度 | 2H | H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H |
| | 耐マジック汚染性 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 耐候性 (%) | 95 | 97 | 96 | 95 | 87 | 88 | 88 |
| | ワニス安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0089】 1) C3600、C3300、C3000 : (メタ) アクリル酸エステル系有機無機複合型コロイダルシリカ平均粒径15nmと(メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物、使用溶剤 酢酸ブチル/キシレン(日本触媒(株)製)
 2) MR110 : 塩化ビニル共重合体(日本ゼオン(株)製)
 3) ブロックイソシアネート IPDI系 (ヒュルス(株)製)
 4) CHX : シクロヘキサノン
 S150 : ソルベッソ150 (エクソンケミカル(株)

製)

BA : 酢酸ブチル

XL : キシレン

IPA : イソプロピルアルコール

MIBK : メチルイソブチルケトン

【0090】 比較例1~8の塗料組成物を作成し、塗布、焼付けを行った。得られた塗装鋼板の試験結果を表12~表13に示す。ただし、塗料の配合比は固形分換算で表示した。

【0091】

【表12】

| | | | 比 較 例 | | | | |
|---------------|----------|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配合・固形部 | 有機樹脂 | | K 50 | L 75 | M 50 | N 50 | O 50 |
| | 無機微粒子B | C-3600 1) | 50 | 25 | | | |
| | | C-3300 1) | | | 50 | 50 | |
| | | C-3000 1) | | | | | 50 |
| | 硬化剤 | B1530 2) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | 顔料 | 酸化チタン | 125 | 125 | 125 | 125 | 125 |
| | 触媒 | ジブチルジラレート | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 塗料中の溶剤組成 3) | | | CHX /S150 /BA /XL | CHX /S150 /BA /XL | CHX /トルエン /BA /XL | CHX /トルエン /BA /XL | IPA /MEK /BA /XL |
| 無機微粒子の粒径 (nm) | | | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| 塗膜物性 | 光 沢 (%) | | 評価不可 | 評価不可 | 評価不可 | 評価不可 | 評価不可 |
| | 加工性 (T) | | | | | | |
| | 硬 度 | | | | | | |
| | 耐マジック汚染性 | | | | | | |
| | 耐候性 (%) | | | | | | |
| 塗料安定性 | | | ×× | ×× | ×× | ×× | ×× |

【0092】 1) C3600、C3300、C3000 : (メタ) アクリル酸エステル系有機無機複合型コロイダルシリカ平均粒径15nmと(メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物、使用溶剤 酢酸ブチル/キシレン(日本触媒(株)製)
 2) ブロックイソシアネート IPDI系 (ヒュルス(株)製)
 3) CHX : シクロヘキサノン

S150 : ソルベッソ150 (エクソンケミカル(株)製)
 BA : 酢酸ブチル
 XL : キシレン
 IPA : イソプロピルアルコール
 MIBK : メチルイソブチルケトン
 【0093】
 【表13】

| | | | | 比 較 例 | | |
|---------------|----------|-----------|--|---------------------------|---------------------------|-----------|
| | | | | 6 | 7 | 8 |
| 配合・固形部 | 有機樹脂 | | | P 50 | P 50 | |
| | 無機微粒子B | C-3600 1) | | 50 | 50 | 100 |
| | 硬化剤 | B1530 2) | | 25 | 25 | 25 |
| | 顔料 | 酸化チタン | | 125 | 125 | 125 |
| | 触媒 | ジブチルジラレート | | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 塗料中の溶剤組成 3) | | | | IPA /MEK /BA /XL | IPA /MEK /BA /XL | BA /XL |
| 無機微粒子の粒径 (nm) | | | | 10 | 15 | 15 |
| 塗膜物性 | 光 沢 (%) | | | 評価不可 | 評価不可 | 98 |
| | 加工性 (T) | | | | | ××4) |
| | 硬 度 | | | | | 4H |
| | 耐マジック汚染性 | | | | | 5 |
| | 耐候性 (%) | | | | | 99 |
| | 塗料安定性 | | | | | ×× |

【0094】 1) C3600: (メタ) アクリル酸エステル系有機無機複合型コロイダルシリカ平均粒径 15 nm と (メタ) アクリル酸エステル系樹脂の混合物、使用溶剤酢酸ブチル/キシレン (日本触媒 (株) 製)

2) ブロックイソシアネート IPDI 系 (ヒュルス (株) 製)

3) CHX: シクロヘキサノン

S150: ソルベツソ 150 (エクソンケミカル (株) 製)

BA: 酢酸ブチル

XL: キシレン

IPA: イソプロピルアルコール

MIBK: メチルイソブチルケトン

4) 加工性 ××: 著しく加工性が悪く、緩やかに折り曲げてもクラックが発生する。

【0095】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、コロイダルシリカに代表される無機微粒子配合系の塗料安定性を大幅に改善し、塗膜物性としては、光沢、密着性に優れ、硬度と加工性、耐汚染性、耐水性を高度に両立することができ、さらに驚くべきことには、従来技術では得られなかった卓越した耐候性を合わせ持ち、建材用、屋外用を含む家電製品、食飲料缶等の分野における高い要求品質にこたえることができる。また、本発明に使用するポリエステル樹脂は、塗料組成物としてだけではなく、単独、あるいは公知の硬化剤と併用することにより、種々の基材、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルム、鉄、ブリキ等の金属板などの接着剤として、または、各種ピグメントのバインダーとして使用することもできる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CC062 CD071 CG032 CG141
CG142 DB161 DB291 DB471
DD101 DD241 DD242 DG091
DG111 DL151 EA011 EA012
GA06 GA13 GA14 HA216
HA446 KA08 KA20 NA01
NA03 NA05 NA11 NA12 NA26
4J039 AD05 AD10 AE05 AE06 AF03
AF04 AF05 AF06 AF07 BA12
BA13 BA32 BA35 BA39 EA33
EA34 EA36 EA44 EA48